

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-290145  
 (43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.CI.

B01J 13/16  
 C08K 9/10  
 C08L 75/04  
 C08L101/00

(21)Application number : 08-129259

(71)Applicant : HOSHINO KAKO KK

(22)Date of filing : 26.04.1996

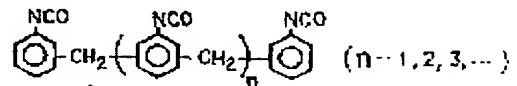
(72)Inventor : HOSHINO HIROFUMI  
 YOSHIMI NAOKI

## (54) OIL-CONTAINING MICROCAPSULE, MANUFACTURE THEREOF, AND MICROCAPSULE-MIXED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide microcapsules which are easy to be handled, cause no trouble due to oil separation at the time of molding, have excellent formability, and have excellent oil retainability, and whose oil exudation in a sliding interface is properly suppressed and to provide a method for manufacturing the microcapsules.

SOLUTION: These oil-containing microcapsules are manufactured by coating dew drops of a liquid-phase lubricating oil with three dimensional urethane polymer film produced by producing a hydrophobic liquid body containing an aromatic polyvalent isocyanate, an aliphatic polyvalent isocyanate, and the liquid-phase lubricating oil, emulsifying and dispersing the hydrophobic liquid in a hydrophilic liquid, adding a polyhydric alcohol and a cross-linking agent to the hydrophilic liquid, and simultaneously promoting a polymerization reaction and a cross-linking reaction on the surface of the dew drops of the hydrophobic liquid. A microcapsules mixed synthetic resin composition is provided by mixing the obtained microcapsules to a polyurethane elastomer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application/converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3035726

[Date of registration] 25.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

## \*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

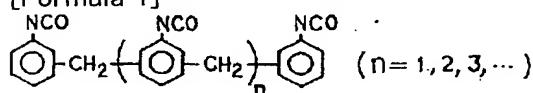
## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The oil impregnation microcapsule which comes to cover a fluid lubrication oil with a three-dimensions-sized urethane poly membrane.

[Claim 2] The hydrophobic liquid containing the aromatic series system multiple-valued isocyanate, the fat group system multiple-valued isocyanate, and the fluid lubrication oil in which a structure expression is shown by \*\* 1 is made. Carry out emulsification distribution of said hydrophobic liquid into a hydrophilic liquid, and polyhydric alcohol and a cross linking agent are added in said hydrophilic liquid. The manufacture approach including each process which covers the drop of said lubricating oil with the three-dimensions-sized urethane poly membrane which polymerization reaction and crosslinking reaction are advanced to coincidence in the drop front face of said hydrophobic liquid, and is generated of a microcapsule according to claim 1.

## [Formula 1]



[Claim 3] The microcapsule combination resin constituent which comes to blend an oil impregnation microcapsule according to claim 1 with a polyurethane elastomer.

[Claim 4] The weight ratio of a lubricating oil to the mixture of aliphatic series system multiple-valued isocyanate and aromatic series system multiple-valued isocyanate preferably 15/4 or less [ 4/4 or more ] The weight ratio of the aromatic series system multiple-valued isocyanate to the aliphatic series system multiple-valued isocyanate in or more 5/4 10/4 or less and said isocyanate mixture preferably still more preferably 15/1 or less [ 1/7 or more ] The weight ratio of polyhydric alcohol to or more 3/5 3/1 or less and said isocyanate mixture preferably still more preferably 12/16 or less [ 1/16 or more ] It is the manufacture approach according to claim 2 that the weight ratio of the cross linking agent to or more 4/16 8/16 or less and said isocyanate mixture is or more 0.05/8 0.1/8 or less range still more preferably 0.2/8 or less [ 0.01/8 or more ] preferably, still more preferably.

[Claim 5] The microcapsule combination resin constituent according to claim 3 generated by formation and coincidence of the purpose mold goods by the casting polymerization reaction of the polyurethane prepolymer with which said polyurethane elastomer blended said oil impregnation microcapsule.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated..

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the oil impregnation microcapsule which covered the fluid lubrication oil with the three-dimensions-sized urethane poly membrane, its manufacture approach, and the resin constituent which blended this oil impregnation microcapsule.

## [0002]

[Description of the Prior Art] In order to raise friction / wear property of synthetic resin conventionally, the various approaches of adding a lubricating oil are learned. For example, they are the approach (JP,48-37572,B, this 53-11018 grade) which make these absorb a lubricating oil and base resin is made to distribute using organic and the inorganic powder which has a large specific surface area as an oil hold back carrier, or a method (JP,7-91454,B) of making base resin distribute the micro porous bead which made the lubricating oil absorb.

[0003] However, by these approaches, since the lubricating oil is distributing to base resin in the condition of having been held at the oil hold back carrier or the oil hold-back agent, a lubricating oil cannot shift to a sliding interface easily. under a severe service condition, since the point that in addition lubricity is inadequate, the point that an oil is comparatively drained within a short period of time, and the durability of the lubrication effectiveness is missing, or the oil is exuding on the surface of resin, interlocking to the screw of a making machine is bad, and fabrication is difficult -- etc. -- there was a trouble.

[0004] Moreover, the resin constituent which made base resin distribute a solid lubricant is used. As a solid lubricant, a polyurethane elastomer and others are mentioned as base resin, such as graphite, molybdenum disulfide, and polytetrafluoroethylene (PTFE). For example, it is the resin constituent which distributed about 5% of the weight of PTFE ground to dozens of microns in the polyurethane elastomer. However, a solid lubricant has many black things, and when the color of the specified substance is except black, the point that the candidate for selection is restricted, the point that what blended PTFE emits a sound (the so-called "squeal") by friction with other goods, and coefficient of friction are a little large and a load increases, there is a trouble of abrasion loss increasing.

[0005] There is no trouble by oil separation at the time of shaping by adding the oil impregnation microcapsule which covered the lubricating oil with the thin film of a high polymer to base resin as what solves the various above-mentioned troubles in the conventional technique, and while extraction of the oil in the sliding interface of mold goods is good, the oleo-resin constituent for sliding also with the good holdout of an oil is proposed (JP,1-129067,A).

[0006] However, the thing to which the microcapsule is presupposing that it must not be it what is destroyed by the mixed shearing force at the time of making base resin carry out addition distribution, or the heat at the time of processing by this proposal, In using the polyacetal resin whose working temperature it is deficient in the indication of concrete technical contents, for example, is 170-190 degrees C as base resin It is only that there is a publication that urea system thermosetting resin is suitable as wall matter of a microcapsule, and the detailed technical contents, such as the synthesis method, are not indicated in the example.

[0007] On the other hand, the microcapsule manufacture approaches, such as the complex coacervation method, the simple coacervation method, an interfacial polycondensation method, and an in-situ polymerization method, are learned for the field of the microcapsule for back-coated paper. The manufacture approach of a microcapsule that the charge of a wallplate consists of polyurethane is in these techniques (JP,57-140638,A, this 58-3898 grade). Each of these carries out emulsification distribution of the hydrophobic liquid containing the aromatic series multiple-valued isocyanate a structure expression is indicated to be by \*\* 1, and aliphatic series system multiple-valued isocyanate into a hydrophilic liquid, makes a high polymer generate by interfacial

polymerization, and covers a hydrophobic drop.

[Formula 1]

[0008] this invention persons tried to apply the manufacture approach of the microcapsule for back-coated paper that the above-mentioned charge of a wallplate consists of polyurethane to manufacture of a lubricating oil content microcapsule. However, it became clear for interlocking to the screw of a making machine to be bad, and for shaping to be difficult, since it is destroyed by the mixed shearing force at the time of making base resin carry out addition distribution of this and the heat at the time of processing and an oil separates the obtained oil impregnation microcapsule.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in order to solve the above-mentioned trouble which the conventional technique has, and it is easy handling. There is no trouble by oil separation at the time of shaping, and the oil supporter excellent in the moldability is used. And extraction of the oil in a sliding interface is controlled moderately, and the holdout of an oil is good. Therefore, it aims at offering the oil impregnation microcapsule which can maintain the lubrication engine performance over a long period of time, its manufacture approach, and the resin constituent which blended such an oil impregnation microcapsule.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons need to give the suitable mechanical strength for the microcapsule as a fluid lubrication oil supporter, and it came to complete a header and this invention for this request being satisfied if a microcapsule is formed by the urethane poly membrane which has for example, a three-dimensions plex structure.

[0011] The oil impregnation microcapsule which comes for (1) three-dimensions-ized urethane poly membrane to cover a fluid lubrication oil by this invention in this way, (2) The hydrophobic liquid containing the aromatic series system multiple-valued isocyanate, the fat group system multiple-valued isocyanate, and the fluid lubrication oil in which a structure expression is shown by \*\* 1 is made. Carry out emulsification distribution of said hydrophobic liquid into a hydrophilic liquid, and polyhydric alcohol and a cross linking agent are added in said hydrophilic liquid. The manufacture approach of the microcapsule the above-mentioned (1) publication including each process which covers the drop of said lubricating oil with the three-dimensions-ized urethane poly membrane which polymerization reaction and crosslinking reaction are advanced to coincidence in the drop front face of said hydrophobic liquid, and is generated, [Formula 1] And microcapsule combination resin constituent \*\* which comes to blend an oil impregnation microcapsule given in (3) above-mentioned (1) with a polyurethane elastomer is offered.

[0012] Since that wall membrane is formed with the urethane macromolecule which has a three-dimensions plex structure, the oil impregnation microcapsule of the above-mentioned (1) publication has a fixed mechanical strength, and can fabricate the resin constituent which is destroyed neither by the mixed shearing force at the time of making base resin carry out addition distribution of this, nor the heat at the time of processing, therefore blended this microcapsule without the trouble by oil separation.

[0013] By the manufacture approach of the above-mentioned (2) publication, in order for intermolecular bridge formation to generate the poly membrane of a three-dimensions plex structure, it is characterized by using together a cross linking agent and polyhydric alcohol. The mechanical strength of the poly membrane generated becomes settled from both sides of thickness and crosslinking density, and crosslinking density is defined by the weight ratio of isocyanate [ mainly as opposed to a lubricating oil in thickness ] mainly with the amount of a cross linking agent and polyhydric alcohol. Therefore, the urethane poly membrane to which the suitable mechanical strength was given is generated by adjusting a reaction mixture component.

[0014] On the occasion of operation of this manufacture approach, aromatic series system multiple-valued isocyanate and fat group system multiple-valued isocyanate are dissolved in a fluid lubrication oil, a hydrophobic liquid is made, and it pours into the hydrophilic liquid which makes water a subject, and this is agitated at a high speed and carries out emulsification distribution. The temperature up of the polyhydric alcohol is added and carried out to a hydrophilic liquid, a cross linking agent is dissolved in this, and polymerization reaction and crosslinking reaction are advanced to coincidence on the drop front face of a hydrophobic liquid. In this way, a drop front face is made to generate the poly membrane of a three-dimensions plex structure, a fluid lubrication oil is made to cover and an oil impregnation microcapsule is formed, and this is separated, it dries, and the microcapsule of the fluid shape of good powder is obtained. Base resin breaks neither with the mixed shearing force at the time of carrying out addition distribution, nor the heat at the time of processing, and, moreover, the microcapsule obtained in this way is torn by the pressure in a sliding surface, and friction, and leaches a lubricating oil.

[0015] As aromatic series system multiple-valued isocyanate in the above-mentioned manufacture approach, triphenyl dimethylene tri-isocyanate, TETORAFENIRU trimethylene tetra-isocyanate, PENTAFENIREN tetramethylene PENTA isocyanate; etc., These inclusions as aliphatic series system multiple-valued isocyanate again Or trimethylene diisocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, a propylene -1, 2-diisocyanate, A butylene -1, 2-diisocyanate, ethyldyne diisocyanate, etc. are illustrated. As polyhydric alcohol, a glycerol, trimethylol propane, hexane triol, 3 organic-functions polyols, such as triethanolamine, diglycerol, pentaerythritol, 4 organic-functions polyols, such as ethylenediamine, methyl guru KOJITTO, and aromatic series diamine, 6 organic-functions polyols, such as a sorbitol, as a cross linking agent further A methylenebis-ortho-chromatic-chloroaniline (MOCA), MEREN dianiline / NaCl composite, 1, 2-screw (2-aminophenyl-thio) ethane, trimethylene glucohol-p-amino benzoate, etc. are illustrated.

[0016] Since the resin constituent of the above-mentioned (3) publication uses a polyurethane elastomer as base resin, combination distribution of the oil impregnation microcapsule which equipped this with the urethane poly membrane is carried out and a powder-like microcapsule has [ the compatibility of base resin and a microcapsule is good and ] the good fluidity, a uniform distributed condition is acquired. Moreover, it is destroyed neither by the mixed shearing force at the time of making base resin carry out addition distribution of the microcapsule, nor the heat at the time of processing, therefore this resin constituent can be fabricated without the smeariness by oil separation, or a trouble. In this way, the obtained resin constituent mold goods show the outstanding mechanical property, and are suitably usable as Takani promotion-to-a-responsible-post antifriction wear material.

[0017] [Embodiment of the Invention] The weight ratio of a lubricating oil to the mixture of (4) aliphatic-series system multiple-valued isocyanate and aromatic series system multiple-valued isocyanate preferably as a suitable operation gestalt of the manufacture approach (2) concerning this invention 15/4 or less [ 4/4 or more ] The weight ratio of the aromatic series system multiple-valued isocyanate to the aliphatic series system multiple-valued isocyanate in or more 5/4 10/4 or less and said isocyanate mixture preferably still more preferably 15/1 or less [ 1/7 or more ] The weight ratio of polyhydric alcohol to or more 3/5 3/1 or less and said isocyanate mixture preferably still more preferably 12/16 or less [ 1/16 or more ] further -- desirable -- four -- / -- 16 -- more than -- eight -- / -- 16 -- less than -- said -- isocyanate -- mixture -- receiving -- a cross linking agent -- weight -- a ratio -- desirable -- 0.01 -- / -- eight -- more than -- 0.2 -- / -- eight -- less than -- further -- desirable -- 0.05 -- / -- eight -- more than -- 0.1 -- / -- eight -- less than -- the range -- it is -- the above -- ( -- two -- ) -- a publication -- manufacture -- an approach -- it can mention .

[0018] In an operation gestalt (4), if the thickness of a poly membrane becomes excessive and 15/4 is exceeded when the weight ratio (a lubricating oil/mixture) of a lubricating oil to the above-mentioned isocyanate mixture is less than 4/4, thickness is not insufficient and desirable. Since a rate of polymerization will fall if a yarn-like polymer tends to be made and 15/1 is exceeded when the weight ratio of the aromatic series system multiple-valued isocyanate to aliphatic series system multiple-valued isocyanate is less than 1/7, it is not desirable. Moreover, since the functional group of isocyanate remains, and alcohol will remain if 12/16 is exceeded when the weight ratio of polyhydric alcohol to the above-mentioned mixture is less than 1/16, it is not desirable. Furthermore, it becomes [ crosslinking density becomes excessive and / a poly membrane ] hard too much and is not desirable, if crosslinking density falls, and the mechanical strengths of a poly membrane run short and 0.2/8 is exceeded, when the weight ratio of the cross linking agent to the above-mentioned mixture is less than 0.01/8. Therefore, although it is necessary to adjust each amount of components of reaction mixture to numeric-value within the limits of a publication, there is still more suitable range for the middle.

[0019] As a suitable operation gestalt of the resin constituent (3) concerning this invention, a microcapsule combination resin constituent given in (5) above-mentioned [ which is generated by formation and coincidence of the purpose moldings article by the casting polymerization reaction of the polyurethane prepolymer with which said polyurethane elastomer blended said oil impregnation microcapsule ] (3) can be mentioned.

[0020] The general gestalt of a resin constituent (3) makes the polyurethane elastomer ground beforehand distribute an oil impregnation microcapsule, and pelletizes this with an extruder. In this case, it fabricates to the member for sliding made into the purpose by the injection-molding method. On the other hand, an operation gestalt (5) is a gestalt called the so-called casting resin. In this case, the specified substance is fabricated by adding a chain elongation agent and carrying out a polymerization in a mold.

[0021] [Example] The manufacture example of the oil impregnation microcapsule applied to this invention below and the abrasion test result of the member for sliding which blended this microcapsule are shown, and the effectiveness

of this invention is verified in contrast with the example of a comparison.

[0022] (Example 1) the mineral oil (200#) 100 section -- aromatic series system multiple-valued isocyanate [-- MR-100 made from Japanese Polyurethane] The 40 sections and the hexamethylene di-isocyanate 40 section which is aliphatic series system multiple-valued isocyanate are dissolved, and it added into the hydrophilic liquid which dissolved the polyvinyl alcohol 9 section in the water 900 section, the hydrophobic liquid was agitated by 600rpm, and it was made to emulsify. The trimethylol propane 35 section which is polyhydric alcohol is added to a hydrophilic liquid on the way of [ churning ], a temperature up is carried out to 60 degrees C, the cross linking agent MOCA10 section is added, and it reacts for 60 minutes. Since reaction mixture was divided into two-layer, with the centrifugal separator, the upper microcapsule was rinsed and filtered, and was dried, and the 200g powder oil impregnation microcapsule was obtained.

[0023] Polyester mold polyurethane prepolymer [ coronate C-4047 made from Japanese Polyurethane] It heated at 80 degrees C, the oil impregnation microcapsule obtained above was added, the after [ degassing ] 1,4-butanediol 4 section was added, churning mixing was carried out, casting was carried out to the metal mold warmed at 120 degrees C after 20 minutes, and it was left for 20 minutes. The punch was carried, it vulcanized primarily for 40 minutes, 120 more degrees C and 10-hour secondary vulcanization were performed, and 120 degrees C of mold goods whose content of a microcapsule is 0, 5, or 10 % of the weight were obtained.

[0024] The abrasion test result and mechanical property were as being shown in Table 1, and time amount change of coefficient of friction was as being shown in drawing 1. For example, in what added 10 % of the weight of oil impregnation microcapsules, coefficient of friction  $\mu$  was stable in about 0.21, and most abrasion loss was zero. Moreover, (%), the fall of mechanical properties, such as hardness (JIS-A) from the thing of the content 0 of a microcapsule, 100% tensile stress (kgf/cm<sup>2</sup>), elongation, and tensile strength (kgf/cm<sup>2</sup>), was also small, and was in the range of practicality.

[Table 1]

		実施例 1			実施例 2			比較例	
基体樹脂の種類		注型樹脂			熱可塑性エラストマー			熱可塑性エラストマー	
マイクロカーボセル添加量 (wt%)		0	5	10	0	5	10	—	—
P T F E 添加量 (wt%)		—	—	—	—	—	—	0	5
摩耗量 ( $\mu$ m)*		55.6	1.1	0.7	15.6	1.6	0.5	30	20
機械的特性	硬さ (JIS-A)	91	88	85	91	88	86	93	95
	100%引張応力	83	63	55	92	82	75	120	125
	伸び (%)	450	310	250	620	540	480	500	380
	引張強さ	280	204	180	430	321	290	436	410

\* 摩耗試験条件：荷重 = 5 kgf/cm<sup>2</sup> 速さ = 1 m/min 時間 = 20 hr 潤滑 = トライ

[0025] (Example 2) the mineral oil (200#) 100 section -- aromatic series system multiple-valued isocyanate [-- MR-400 made from Japanese Polyurethane] It added into the hydrophilic liquid which dissolved the polyvinyl alcohol 9 section in the water 900 section, and the hydrophobic liquid which dissolved the 40 sections and the hexamethylene di-isocyanate 40 section which is aliphatic series system multiple-valued isocyanate was made to agitate and emulsify by 600rpm. The pentaerythritol 35 section which is polyhydric alcohol is added to a hydrophilic liquid on the way of [ churning ], a temperature up is carried out to 60 degrees C, the cross linking agent MOCA10 section is added, and it reacts for 60 minutes. Since reaction mixture was divided into two-layer, with the centrifugal separator, the upper microcapsule was rinsed and filtered, and was dried, and the 210g powder oil impregnation microcapsule was obtained.

[0026] Heated the giant-molecule polyol 100 section at 110 degrees C, and mix, the release agent 3 section, the diisocyanate MDI126 section, and the chain elongation agent 1,4-butanediol 45 section were made to react after degassing, and it slushed into the mold at 110-120 degrees C, and ground after 20-hour aging at 90 degrees C. The oil impregnation microcapsule obtained above was blended, the pellet was manufactured with the extruder, the product was fabricated with the injection molding machine, and the mold goods whose content of a

microcapsule is 0, 5, or 10 % of the weight were obtained.

[0027] The abrasion test result and mechanical property were as being shown in Table 1, and time amount change of coefficient of friction was as being shown in drawing 2 . For example, in what added 10 % of the weight of oil impregnation microcapsules, coefficient of friction mu was stable in about 0.32, and most abrasion loss was zero. Moreover, the fall of the mechanical property from the thing of the content 0 of a microcapsule was also small, and was in the range of practicality.

[0028] (Example of a comparison) As an example of a comparison which should be contrasted with the above-mentioned examples 1 and 2, the antifriction wear ingredient which added 0 or 5% of the weight of PTFE to thermoplastic elastomer as a solid lubricant was taken up, and the coefficient of friction and abrasion loss were measured. The abrasion test result and the mechanical property were as being shown in Table 1, and time amount change of coefficient of friction was as being shown in drawing 3 .

[0029] The abrasion test of mold goods was performed using the friction abrasion tester shown in drawing 4 . In drawing 4 , the test piece which presents an abrasion test with a reference mark 1, the partner material to which 2 makes the shape of a cylinder, and 3 are friction surfaces. The partner material 2 is placed on a test piece 1, and the partner material 2 is rotated around a medial axis, turning caudad and imposing a load load. In the abrasion test of the mold goods in the above-mentioned example and the example of a comparison, S45C and a load were dry, 5 kgf/cm<sup>2</sup> and linear velocity performed [ 1 m/min and a lubrication condition ] friction rotation continuously for 20 hours, and the quality of the material of partner material measured coefficient of friction mu and abrasion loss (micrometer).

[0030]

[Effect of the Invention] The oil impregnation microcapsule concerning this invention can fabricate the resin constituent which is destroyed neither by the mixed shearing force at the time of making base resin carry out addition distribution of this, nor the heat at the time of processing, therefore blended this microcapsule without the trouble by oil separation.

[0031] By the manufacture approach of the oil impregnation microcapsule concerning this invention, in order for intermolecular bridge formation to generate the poly membrane of a three-dimensions plex structure, it is characterized by using together a cross linking agent and polyhydric alcohol. The urethane poly membrane to which the suitable mechanical strength was given is generated by the mechanical strength of the poly membrane generated becoming settled from both sides of thickness and crosslinking density, controlling thickness mainly by the weight ratio of the isocyanate to a lubricating oil, and controlling crosslinking density mainly by the amount of a cross linking agent and polyhydric alcohol.

[0032] In the oil impregnation microcapsule combination resin constituent concerning this invention, a distributed condition with the good and uniform compatibility of base resin and a microcapsule is acquired, and a microcapsule is destroyed neither by mixed shearing force nor the heat at the time of processing at the time of addition distribution. Therefore, the mold goods which could fabricate this resin constituent without the smeariness by oil separation or a trouble, and were obtained show the outstanding mechanical property, and are suitably usable as Takani promotion-to-a-responsible-post antifriction wear material.

[0033]

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DESCRIPTION OF DRAWINGS****[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the graph which shows time amount change of coefficient of friction in the mold goods as an example 1.

[Drawing 2] It is the graph which shows time amount change of coefficient of friction in the mold goods as an example 2.

[Drawing 3] It is the graph which shows time amount change of coefficient of friction in the mold goods as an example of a comparison.

[Drawing 4] It is the explanatory view of a friction abrasion tester.

**[Description of Notations]**

- 1 -- Test piece
- 2 -- Partner material
- 3 -- Friction surface

[Translation done.]

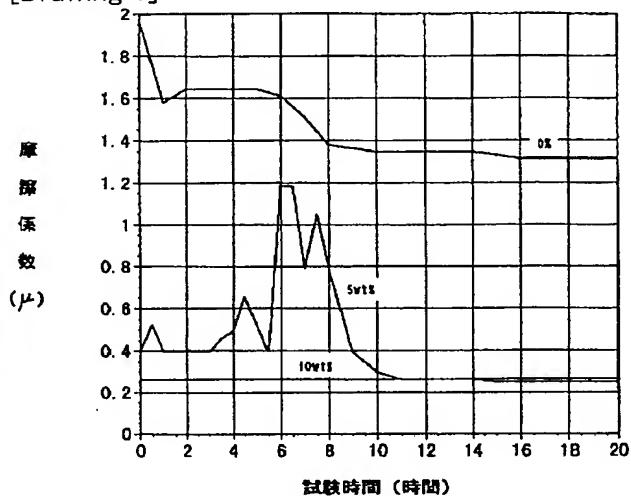
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

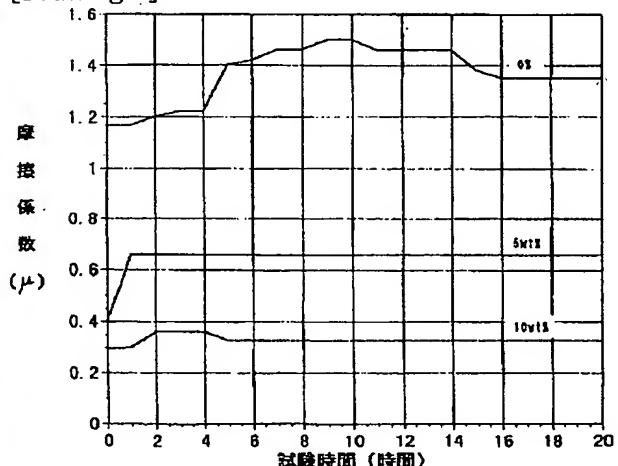
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

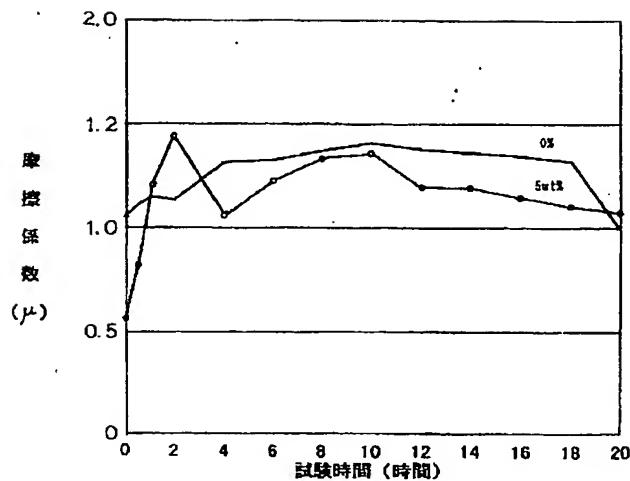
[Drawing 1]



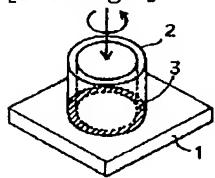
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-290145

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 13/16			B 01 J 13/02	D
C 08 K 9/10	KCR		C 08 K 9/10	KCR
C 08 L 75/04	NFX		C 08 L 75/04	NFX
101/00			101/00	

審査請求 有 請求項の数5 FD (全6頁)

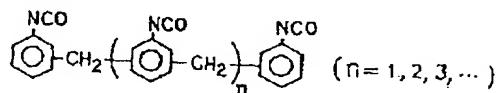
(21)出願番号	特願平8-129259	(71)出願人 396009388 星野化工株式会社 神奈川県厚木市旭町5丁目19番4号
(22)出願日	平成8年(1996)4月26日	(72)発明者 星野 宏文 神奈川県厚木市旭町5丁目19番4号 星野 化工株式会社内 (72)発明者 吉見 直喜 神奈川県横浜市南区永田山王台27-4 (74)代理人 弁理士 吉原 達治

(54)【発明の名称】 含油マイクロカプセル、その製造方法及びマイクロカプセル配合樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】取り扱いが容易で、成形時に油分離によるトラブルがなく、成形性に優れ、かつ、摺動界面での油の浸出が適度に抑制されて油の保持性が良好なマイクロカプセル及びその製造方法を提供する。

【解決手段】構造式が1で示される芳香族系多価イソシアネート、脂肪族系多価イソシアネート及び液状潤滑油を含む疎水性液体を作り、前記疎水性液体を親水性液体中に乳化分散させ、前記親水性液体中に多価アルコールと架橋剤とを添加し、前記疎水性液体の液滴表面において重合反応と架橋反応とを同時に進行させて生成される三次元化ウレタン高分子膜により前記潤滑油の液滴を被覆する各工程を含むマイクロカプセルの製造方法により製造される含油マイクロカプセル、及びこれをポリウレタンエラストマーに配合してなるマイクロカプセル配合樹脂組成物。



## 【特許請求の範囲】

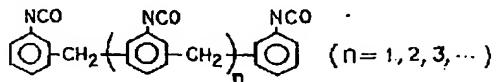
【請求項1】三次元化ウレタン高分子膜により液状潤滑油を被覆してなる含油マイクロカプセル。

【請求項2】構造式が化1で示される芳香族系多価イソシアネート、脂肪族系多価イソシアネート及び液状潤滑油を含む疎水性液体を作り、

前記疎水性液体を親水性液体中に乳化分散させ、前記親水性液体中に多価アルコールと架橋剤とを添加し、

前記疎水性液体の液滴表面において重合反応と架橋反応とを同時に進行させて生成される三次元化ウレタン高分子膜により前記潤滑油の液滴を被覆する各工程を含む、請求項1記載のマイクロカプセルの製造方法。

【化1】



【請求項3】請求項1記載の含油マイクロカプセルをポリウレタンエラストマーに配合してなるマイクロカプセル配合樹脂組成物。

【請求項4】脂肪族系多価イソシアネートと芳香族系多価イソシアネートとの混合物に対する潤滑油の重量比が好ましくは4/4以上15/4以下、さらに好ましくは5/4以上10/4以下、

前記イソシアネート混合物中の脂肪族系多価イソシアネートに対する芳香族系多価イソシアネートの重量比が好ましくは1/7以上15/1以下、さらに好ましくは3/5以上3/1以下、

前記イソシアネート混合物に対する多価アルコールの重量比が好ましくは1/16以上12/16以下、さらに好ましくは4/16以上8/16以下、

前記イソシアネート混合物に対する架橋剤の重量比が好ましくは0.01/8以上0.2/8以下、さらに好ましくは0.05/8以上0.1/8以下の範囲である請求項2記載の製造方法。

【請求項5】前記ポリウレタンエラストマーが、前記含油マイクロカプセルを配合したポリウレタンプレポリマーの注型重合反応により目的成形品の形成と同時に生成される請求項3記載のマイクロカプセル配合樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、三次元化ウレタン高分子膜により液状潤滑油を被覆した含油マイクロカプセル及び、その製造方法、ならびに、かかる含油マイクロカプセルを配合した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、合成樹脂の摩擦・摩耗特性を向上させるため、潤滑油を添加する種々の方法が知られている。例えば、油保持担体として大きい比表面積を有する

有機・無機粉末を用い、これらに潤滑油を吸収させて基体樹脂に分散させる方法(特公昭48-37572、同53-11018等)、あるいは、潤滑油を吸収させたマイクロポーラスピーズを基体樹脂に分散させる方法(特公平7-91454)である。

【0003】しかしながら、これらの方法では、潤滑油が油保持担体又は油保持剤に保持された状態で基体樹脂に分散しているため摺動界面に潤滑油が移行し難く、過酷な使用条件下ではなお潤滑性が不十分であるという

10 点、比較的短期間のうちに油が枯渇してしまい潤滑効果の持続性に欠ける点、あるいは、油が樹脂の表面に浸出しているため成形機のスクリューへの食い込みが悪く、成形加工が困難である等の問題点があった。

【0004】また、固体潤滑剤を基体樹脂に分散させた樹脂組成物が用いられる。固体潤滑剤としてはグラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)等、基体樹脂としてはポリウレタンエラストマーその他が挙げられる。例えば、数十ミクロンに粉碎した5重量%程度のP T F Eをポリウレタンエラストマー中に分散させた樹脂組成物である。しかしながら、固体潤滑剤には黒色のものが多く、目的物の色彩が黒以外の場合には選択対象が限られる点、P T F Eを配合したものは他物品との摩擦により音(いわゆる“鳴き”)を発する点、また、摩擦係数がやや大きく、荷重が増すと摩耗量が増大する等の問題点がある。

20 【0005】従来技術における上記の各種問題点を解決するものとして、潤滑油を高分子物質の薄膜で被覆した含油マイクロカプセルを基体樹脂に添加することにより、成形時に油分離によるトラブルがなく、成形品の摺動界面での油の浸出が良好であると共に、油の保持性も良好な摺動用含油樹脂組成物が提案されている(特開平1-129067)。

30 【0006】しかし、この提案では、マイクロカプセルはそれを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や加工時の熱によって破壊されるものであってはならないとしているものの、具体的な技術内容の開示に乏しく、例えば基体樹脂として加工温度が170~190°Cのポリアセタール樹脂を使用する場合には、マイクロカプセルの壁物質としては尿素系熱硬化性樹脂が適するとの記載

40 があるのみで、実施例中にもその合成法などの詳細な技術内容は開示されていない。

【0007】一方、感圧複写紙用マイクロカプセルの分野では、コンプレックスコアセルベーション法、シンプルコアセルベーション法、界面重縮合法、in-situ重合法等のマイクロカプセル製造方法が知られている。これらの技術の中に、壁材料がポリウレタンからなるマイクロカプセルの製造方法がある(特開昭57-140638、同58-3898等)。これらは、いずれも構造式が化1で示される芳香族多価イソシアネートと、脂肪族系多価イソシアネートとを含む疎水性液体を

親水性液体中に乳化分散させ、界面重合法で高分子物質を生成させ、疎水性液滴を被覆するものである。

【化1】

【0008】本発明者らは、上記の壁材料がポリウレタンからなる感圧複写紙用マイクロカプセルの製造方法を、潤滑油含有マイクロカプセルの製造に適用することを試みた。しかし、得られた含油マイクロカプセルは、これを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されて油が分離するため、成形機のスクリューへの食い込みが悪く、成形が困難であることが判明した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の有する上記問題点を解決するためになされたものであり、取り扱いが容易で、成形時に油分離によるトラブルがなく、成形性に優れた油保持体を用い、かつ、摺動界面での油の浸出が適度に抑制されて油の保持性が良好であり、従って長期にわたり潤滑性能を持続することができる含油マイクロカプセル及びその製造方法、ならびに、このような含油マイクロカプセルを配合した樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、液状潤滑油保持体としてのマイクロカプセルに適切な機械的強度を付与する必要があり、この要請はマイクロカプセルを、例えば三次元網構造を有するウレタン高分子膜で形成すれば満足されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】かくして本発明により、(1)三次元化ウレタン高分子膜により液状潤滑油を被覆してなる含油マイクロカプセル、(2)構造式が化1で示される芳香族系多価イソシアネート、脂肪族系多価イソシアネート及び液状潤滑油を含む疎水性液体を作り、前記疎水性液体を親水性液体中に乳化分散させ、前記親水性液体中に多価アルコールと架橋剤とを添加し、前記疎水性液体の液滴表面において重合反応と架橋反応を同時に進行させて生成される三次元化ウレタン高分子膜により前記潤滑油の液滴を被覆する各工程を含む、上記(1)記載のマイクロカプセルの製造方法。

【化1】及び、(3)上記(1)記載の含油マイクロカプセルをポリウレタンエラストマーに配合してなるマイクロカプセル配合樹脂組成物、が提供される。

【0012】上記(1)記載の含油マイクロカプセルは、その壁膜が三次元網構造を有するウレタン高分子で形成されているため、一定の機械的強度を有し、これを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されることなく、従って、このマイクロカプセルを配合した樹脂組成物は油分離によるトラブルなく成形可能である。

【0013】上記(2)記載の製造方法では、分子間架

橋により三次元網構造の高分子膜を生成するために、架橋剤と多価アルコールを併用することを特徴とする。生成される高分子膜の機械的強度は膜厚と架橋密度の両面から定まり、膜厚は主として潤滑油に対するイソシアネートの重量比により、架橋密度は主として架橋剤と多価アルコールの量により定められる。従って、反応液成分を調整することにより適切な機械的強度が付与されたウレタン高分子膜が生成される。

【0014】本製造方法の実施に際しては、液状潤滑油に芳香族系多価イソシアネートと脂肪族系多価イソシアネートを溶解して疎水性液体を作り、これを水を主体とする親水性液体に注加して高速に攪拌し乳化分散させる。親水性液体に多価アルコールを添加して昇温し、これに架橋剤を溶解させ、疎水性液体の液滴表面で重合反応と架橋反応を同時に進行させる。こうして液滴表面に三次元網構造の高分子膜を生成させ、液状潤滑油を被覆させて含油マイクロカプセルを形成し、これを分離、乾燥して流動性のよい粉末状のマイクロカプセルを得る。かくして得られたマイクロカプセルは、基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されることなく、しかも摺動面での圧力と摩擦により破れて潤滑油を浸出させる。

【0015】上記の製造方法における芳香族系多価イソシアネートとしてはトリフェニルジメチレントリイソシアネート、テトラフェニルトリメチレンテトライソシアネート、ベンタフェニレンテトラメチレンベンタイソシアネート等、又はこれらの含有物が、また脂肪族系多価イソシアネートとしてはトリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、エチリジンジイソシアネート等が例示され、多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等の3官能ポリオール、ジグリセリン、ベンタエリスリトール、エチレンジアミン、メチルグルコジット、芳香族ジアミン等の4官能ポリオール、ソルビトール等の6官能ポリオールが、さらに、架橋剤としてはメチレン-ビス-オルソ-クロロアニリン(MOCA)、メレンジアニリン/NaCl複合物、1,2-ビス(2-アミノフェニル-チオ)エタン、トリメチレングルコール- $\rho$ -アミノベンゾエート等が例示される。

【0016】上記(3)記載の樹脂組成物は、ポリウレタンエラストマーを基体樹脂とし、これにウレタン高分子膜を備えた含油マイクロカプセルを配合分散させたものであるから、基体樹脂とマイクロカプセルとの親和性が良好であり、かつ粉末状のマイクロカプセルは流動性が良好であるので均一な分散状態が得られる。また、マイクロカプセルを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されることなく、従って、本樹脂組成物は油分離によるベタツキやトラブル

なく成形可能である。こうして得られた樹脂組成物成形品は優れた機械的特性を示し、高荷重用耐摩擦耗材として好適に使用可能である。

## 【0017】

【発明の実施の形態】本発明に係る製造方法（2）の好適な実施形態として、（4）脂肪族系多価イソシアネートと芳香族系多価イソシアネートとの混合物に対する潤滑油の重量比が好ましくは4／4以上15／4以下、さらに好ましくは5／4以上10／4以下、前記イソシアネート混合物中の脂肪族系多価イソシアネートに対する芳香族系多価イソシアネートの重量比が好ましくは1／7以上15／1以下、さらに好ましくは3／5以上3／1以下、前記イソシアネート混合物に対する多価アルコールの重量比が好ましくは1／16以上12／16以下、さらに好ましくは4／16以上8／16以下、前記イソシアネート混合物に対する架橋剤の重量比が好ましくは0.01／8以上0.2／8以下、さらに好ましくは0.05／8以上0.1／8以下の範囲である上記（2）記載の製造方法、を挙げることができる。

【0018】実施形態（4）において、上記イソシアネート混合物に対する潤滑油の重量比（潤滑油／混合物）が4／4未満の場合は高分子膜の膜厚が過大となり、また15／4を超えると膜厚が不足して好ましくない。脂肪族系多価イソシアネートに対する芳香族系多価イソシアネートの重量比が1／7未満の場合は糸状ポリマーができ易く、また15／1を超えると重合速度が低下するので好ましくない。また上記混合物に対する多価アルコールの重量比が1／16未満の場合はイソシアネートの官能基が残留し、12／16を超えるとアルコールが残留するので好ましくない。さらに、上記混合物に対する架橋剤の重量比が0.01／8未満の場合は架橋密度が低下して高分子膜の機械的強度が不足し、また0.2／8を超えると架橋密度が過大となり高分子膜が硬くなりすぎて好ましくない。従って、反応液の各成分量を記載の数値範囲内に調整する必要があるが、その中間にさらに好適な範囲がある。

【0019】本発明に係る樹脂組成物（3）の好適な実施形態として、（5）前記ポリウレタンエラストマーが、前記含油マイクロカプセルを配合したポリウレタンプレポリマーの注型重合反応により目的成形物品の形成と同時に生成される上記（3）記載のマイクロガブセル配合樹脂組成物、を挙げることができる。

【0020】樹脂組成物（3）の一般的な形態は、予め

粉碎したポリウレタンエラストマーに含油マイクロカプセルを分散させ、これを押出機によりペレット化したものである。この場合は、射出成形法により目的とする摺動用部材に成形する。これに対して実施形態（5）はいわゆる注型樹脂と呼ばれる形態である。この場合は、鎖延長剤を添加して型中で重合させることにより目的物を成形する。

## 【0021】

【実施例】以下において、本発明に係る含油マイクロカプセルの製造事例及び、このマイクロカプセルを配合した摺動用部材の摩耗試験結果を示し、かつ、比較例と対照して本発明の効果を検証する。

【0022】（実施例1）鉛油（200#）100部に芳香族系多価イソシアネート【日本ポリウレタン（株）製 MR-100】40部と、脂肪族系多価イソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネート40部を溶解して疎水性液体を、ポリビニルアルコール9部を水900部に溶解した親水性液体に添加し、600 rpmで攪拌して乳化させた。攪拌途上で親水性液体に多価アルコールであるトリメチロールプロパン35部を加えて60°Cに昇温し、架橋剤MOCA10部を加えて60分間反応する。反応液は2層に分離するので、上層のマイクロカプセルを遠心分離機で水洗、濾過して乾燥し、200gの粉状含油マイクロカプセルを得た。

【0023】ポリエステル型ポリウレタンプレポリマー【日本ポリウレタン（株）製 コロネットC-4047】を80°Cに加熱して、上記で得た含油マイクロカプセルを添加し、脱泡後1.4ブタンジオール4部を添加して攪拌混合し、20分後、120°Cに加温した金型に注型し、20分間放置した。上型を載せて120°C、40分間一次加硫し、さらに120°C、10時間二次加硫を行い、マイクロカプセルの含有量が0.5又は1.0重量%である成形品を得た。

【0024】その摩耗試験結果及び機械的特性は表1に示す通りで、摩擦係数の時間変化は図1に示す通りであった。例えば、含油マイクロカプセル1.0重量%を添加したものでは摩擦係数μは0.21程度で安定しており、摩耗量はほとんどゼロであった。また、マイクロカプセルの含有量0のものからの、硬さ（JIS-A）、100%引張応力（kgf/cm<sup>2</sup>）、伸び（%）、引張強さ（kgf/cm<sup>2</sup>）等の機械的特性の低下も小さく、実用性の範囲にあった。

【表1】

		実施例 1			実施例 2			比較例	
基体樹脂の種類		注型樹脂			熱可塑性エラストマー			熱可塑性エラストマー	
マイクロカブセル添加量(wt%)	0 5 10	0 5 10	0 5 10	—	—	—	—	—	—
P T F E 添加量(wt%)	—	—	—	—	—	—	0	5	
摩耗量(μm)*	55.6 1.1 0.7	15.6	1.6	0.5	30	20			
機械的特性	硬さ(JIS-A)	91 88 85	91 88 86	93					
	100%引張応力	83 63 55	92 82 75	120	125				
	伸び(%)	450 310 250	620 540 480	500	380				
	引張強さ	280 204 180	430 321 290	436	410				

\* 摩耗試験条件：荷重 = 5 kgf/cm<sup>2</sup> 速度 = 1 m/min 時間 = 20 hr 潤滑 = ドライ

【0025】(実施例2) 鉛油(200#) 100部に芳香族系多価イソシアネート[日本ボリウレタン(株)製 MR-400] 40部と、脂肪族系多価イソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネート40部を溶解した疎水性液体を、ポリビニルアルコール9部を水900部に溶解した親水性液体に添加し、600 rpmで攪拌して乳化させた。攪拌途上で親水性液体に多価アルコールであるベンタエリスリトール35部を加えて60°Cに昇温し、架橋剤MOC A 10部を加えて60分間反応する。反応液は2層に分離するので、上層のマイクロカブセルを遠心分離機で水洗、濾過して乾燥し、210gの粉状含油マイクロカブセルを得た。

【0026】高分子ポリオール100部を110°Cに加热し脱泡後、離型剤3部とジイソシアネートMDI 1126部と、鎖延長剤1、4ブタンジオール45部を混合して反応させ、110~120°Cで型に流し込み、90°Cで20時間熟成後粉碎した。上記で得た含油マイクロカブセルを配合して押出機でペレットを製造し、射出成形機で製品を成形し、マイクロカブセルの含有量が0、5又は10重量%である成形品を得た。

【0027】その摩耗試験結果及び機械的特性は表1に示す通りで、摩擦係数の時間変化は図2に示す通りであった。例えば、含油マイクロカブセル10重量%を添加したものでは摩擦係数 $\mu$ は0.32程度で安定しており、摩耗量はほとんどゼロであった。また、マイクロカブセルの含有量0のものからの機械的特性の低下も小さく、実用性の範囲にあった。

【0028】(比較例) 上記実施例1及び2に対比すべき比較例として、固体潤滑剤として0又は5重量%のP T F E を熱可塑性エラストマーに添加した耐摩耗摩耗材を取り上げ、その摩擦係数と摩耗量を測定した。摩耗試験結果及び機械的特性は表1に示す通りで、摩擦係数の時間変化は図3に示す通りであった。

【0029】成形品の摩耗試験は、図4に示す摩擦摩耗

試験機を用いて行った。図4において参照符号1は摩耗試験に供する試験片、2は円筒状をなす相手材、3は摩擦面である。相手材2を試験片1の上に置き、下方に向かって負荷荷重を掛けながら相手材2を中心軸の回りに回転させる。上記実施例及び比較例における成形品の摩耗試験では、相手材の材質はS 4 5 C、荷重は5 kgf/cm<sup>2</sup>、線速度は1 m/min、潤滑状態はドライで、20時間連続的に摩擦回転を行い、摩擦係数 $\mu$ と摩耗量(μm)を測定した。

### 【0030】

【発明の効果】本発明に係る含油マイクロカブセルは、これを基体樹脂に添加分散させる際の混合剪断力や、加工時の熱によって破壊されることはなく、従って、このマイクロカブセルを配合した樹脂組成物は油分離によるトラブルなく成形可能である。

【0031】本発明に係る含油マイクロカブセルの製造方法では、分子間架橋により三次元網構造の高分子膜を生成するため、架橋剤と多価アルコールを併用することを特徴とする。生成される高分子膜の機械的強度は膜厚と架橋密度の両面から定まり、主として潤滑油に対するイソシアネートの重量比により膜厚を制御し、主として架橋剤と多価アルコールの量により架橋密度を制御することにより適切な機械的強度が付与されたウレタン高分子膜が生成される。

【0032】本発明に係る含油マイクロカブセル配合樹脂組成物では、基体樹脂とマイクロカブセルとの親和性が良好で均一な分散状態が得られ、また、マイクロカブセルが添加分散時混合剪断力や加工時の熱によって破壊されることはなく、従って、本樹脂組成物は油分離によるベタツキやトラブルなく成形可能であり、得られた成形品は優れた機械的特性を示し、高荷重用耐摩耗材として好適に使用可能である。

### 【0033】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1としての成形品における摩擦係数の時間変化を示すグラフである。

【図2】実施例2としての成形品における摩擦係数の時間変化を示すグラフである。

【図3】比較例としての成形品における摩擦係数の時間変化を示すグラフである。

\*

\* 【図4】摩擦摩耗試験機の説明図である。

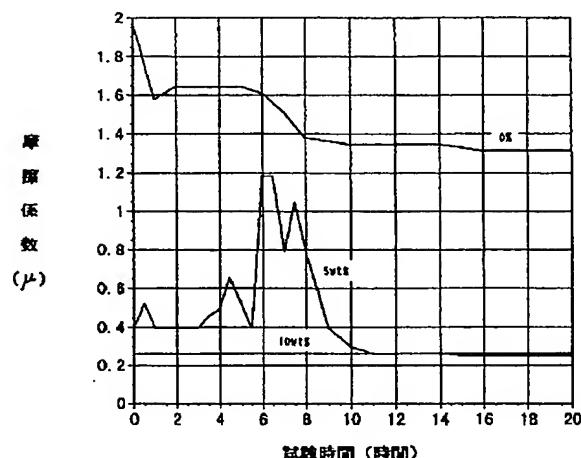
【符号の説明】

1…試験片

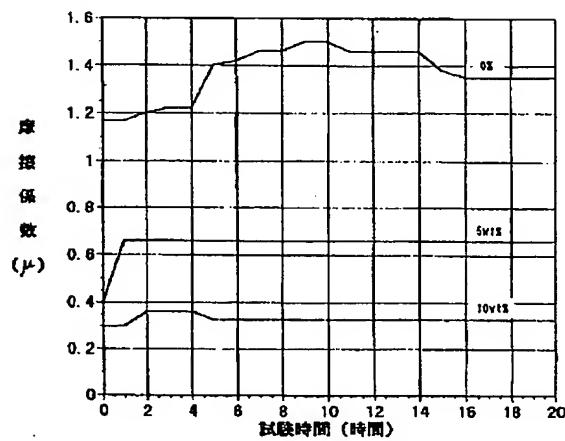
2…相手材

3…摩擦面

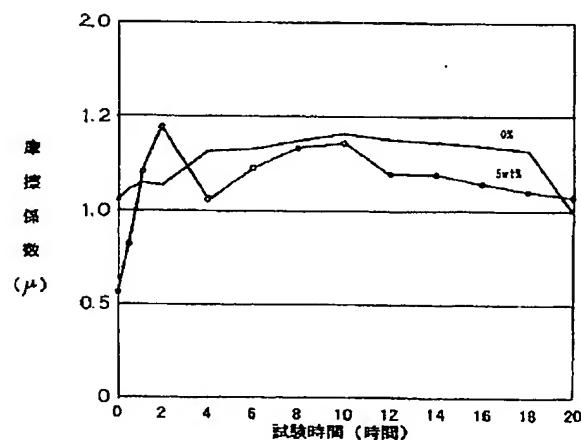
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

